

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 616 812**

(21) N° d'enregistrement national : **87 08586**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : D 01 D 5/247, 4/02, 5/06; B 01 D 13/04.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

(22) Date de dépôt : 18 juin 1987.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : *SOCIETE LYONNAISE DES EAUX, Société Anonyme.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Philippe Aptel ; Jean-Michel Espenan.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 23 décembre 1988.

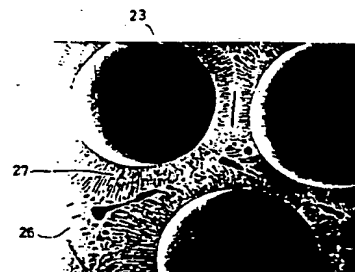
(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Barre, Gatti et Laforgue.

(54) Procédé de fabrication d'un matériau poreux organique et notamment d'une membrane semi-perméable organique, filière pour la mise en œuvre de ce procédé, membranes réalisées et modules de filtration renfermant ces membranes.

(57) L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un matériau poreux organique, et notamment d'une membrane semi-perméable organique, du type consistant à dissoudre un polymère dans un solvant, à extruder la solution ainsi obtenue et à la précipiter. Ce procédé se caractérise en ce qu'il consiste à extruder ladite solution au travers d'une filière dotée d'une pluralité de conduits séparés, à l'intérieur desquels on introduit au moins un fluide, dit de centrage, et à l'extérieur desquels on fait circuler la solution de façon à former un extrudat doté d'une pluralité de canaux 23 longitudinaux que l'on précipite pour obtenir ledit matériau poreux organique.



500 micromètres

**R 2 616 812 - A1**

PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU POREUX ORGANIQUE  
ET NOTAMMENT D'UNE MEMBRANE SEMI-PERMEABLE ORGANIQUE,  
FILIERE POUR LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE,  
5 MEMBRANES REALISEES ET MODULES DE FILTRATION RENFERMANT  
CES MEMBRANES

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau poreux organique et notamment d'une  
10 membrane semi-perméable organique. Elle s'étend aux filières pour la mise en oeuvre de ce procédé, aux membranes réalisées ainsi qu'à des modules de filtration renfermant de telles membranes.

Une technique classique utilisée pour la  
15 fabrication d'une membrane semi-perméable organique, consiste à dissoudre un polymère dans un solvant, à extruder la solution ainsi obtenue au travers d'une filière du type annulaire de façon à obtenir un extrudat ayant la forme d'une fibre creuse, et enfin à précipiter cet extrudat. La membrane  
20 ainsi obtenue présente donc la forme d'une fibre creuse dotée d'un canal longitudinal s'étendant au travers d'une matière polymérique semi-perméable.

La filière permettant l'extrusion de cette fibre comprend une aiguille à l'intérieur de laquelle on  
25 introduit un fluide de centrage, et, autour de cette aiguille, une fente annulaire à travers laquelle s'écoule la solution. Ce fluide de centrage permet de contrebalancer la pression qui tend à fermer la fibre en sortie de filière de façon à maintenir le canal longitudinal ouvert.

30 La précipitation de l'extrudat repose quant à elle sur le principe d'un échange du solvant du polymère par un fluide non solvant apte à précipiter la solution. Cette précipitation peut ainsi être obtenue en utilisant comme fluide de centrage un fluide non solvant, la périphérie de la  
35 fibre se trouvant, en sortie de filière, au contact d'une phase gazeuse ou bien liquide, si l'on trempe l'extrudat dans un bain de liquide non solvant.

Ce mode opératoire permet de fabriquer des membranes semi-perméables dont les applications sont très  
40 divers s et dont les caractéristiques peuvent être aisément

modifiées en fonction notamment de la nature du polymère et du solvant, et des conditions de précipitation de l'extrudat.

Toutefois, l'utilisation de ces fibres creuses présente des inconvénients. Le premier est inhérent à leur fragilité qui rend toute manipulation difficile. Le second provient du mode d'utilisation de ces fibres qui sont réunies en faisceaux avant d'être introduites dans un carter pour former un module de filtration. La fabrication du faisceau est, en effet, délicate en raison des problèmes techniques rencontrés lors de la manipulation des fibres, tandis que l'on rencontre des difficultés pour assurer l'étanchéité des modules, qui augmentent avec le nombre de fibres mises en faisceau. La technique généralement utilisée pour réaliser cette étanchéité qui consiste à coller les extrémités des fibres entre elles et sur les parois du carter se heurte, par exemple, à des problèmes de compatibilité entre la colle et le matériau polymérique et pose des difficultés lors de la stérilisation à la vapeur ou le nettoyage du module.

Une des techniques classiquement employée pour le nettoyage des modules et consistant à injecter un liquide en contre-pression pour décoller le gâteau de filtration provoque notamment des cassures fréquentes au niveau de l'interface entre fibres et empotage et, par conséquent, détériore l'étanchéité du module.

Par ailleurs, lors de l'utilisation des modules, il arrive qu'une fibre se rompe en raison de sa faible résistance, entraînant une fuite importante de fluide.

Le dernier inconvénient provient, enfin, de la faible vitesse de production de ces fibres, dont une longueur importante est nécessaire pour la fabrication d'un module constitué de fibres en faisceaux.

A l'heure actuelle et malgré les nombreuses applications de ces membranes, un seul des inconvénients précités a été solutionné, celui de la vitesse de production. Il a en effet été créé des filières multi-brins qui permettent d'extruder plusieurs fibres identiques mais indépendantes les unes des autres, de sorte que les conditions d'extrusion et de précipitation restent strictement identiques à celles décrites

ci-dessus.

La présente invention vise à pallier les inconvénients relatifs à la fabrication et à l'utilisation des 5 fibres creuses et se propose de fournir un procédé de fabrication d'une membrane semi-perméable présentant une bonne tenue mécanique et permettant de simplifier notablement les manipulations nécessaires pour la réalisation d'un module de filtration.

10 Un autre objectif de l'invention est de fournir des modules nettoyables par injection d'un fluide en contrepression, et ce quel que soit le type de module (en faisceau, en spirale, presse).

Un autre objectif de l'invention est de 15 permettre d'assurer une étanchéité des modules en spirale compatible avec les opérations de stérilisation à la vapeur.

A cet effet, le procédé conforme à l'invention, pour la fabrication d'un matériau poreux organique, et notamment d'une membrane semi-perméable 20 organique est du type consistant à dissoudre un polymère dans un solvant, à extruder la solution ainsi obtenue, et à la précipiter. Selon la présente invention, ce procédé se caractérise en ce qu'il consiste à extruder ladite solution au travers d'une filière dotée d'une pluralité de conduits 25 séparés à l'intérieur desquels on introduit au moins un fluide, dit de centrage, et à l'extérieur desquels on fait s'écouler la solution, de façon à former un extrudat doté d'une pluralité de canaux longitudinaux, que l'on précipite pour obtenir ledit matériau poreux organique.

30 Les expérimentations ont montré, de façon surprenante, que ce procédé permettait donc de réaliser une membrane semi-perméable comprenant une pluralité de canaux longitudinaux séparés s'étendant au travers d'une matière polymérique microporeuse.

35 La formation de canaux distincts et parallèles est, tout d'abord, inattendue car la membrane ne présente plus la symétrie d'anneau des fibres creuses classiques, symétrie qui expliquait la formation d'un canal cylindrique lors de l'extrusion et d l'étirement de cette 40 fibr . En fait, il s'est avéré de façon surprenante qu ,

malgré la pluralité de conduits, il ne se produisait aucune surpression locale tendant à former des canaux de formes différentes qui viendraient se recouper.

5 D'autre part, le processus de précipitation est lui aussi très inattendu. En effet, le principe de formation d'une fibre creuse repose généralement sur l'échange du solvant de la solution polymérique avec un fluide non solvant apte à précipiter la solution. Ce fluide non solvant  
10 se trouve au contact, soit de la surface de la fibre, soit de la surface du canal de celle-ci, l'autre surface se trouvant en phase gazeuse ou liquide. Lors de l'extrusion d'une membrane conforme à l'invention, les canaux centraux sont entourés de solution polymérique et sont au contact soit  
15 uniquement du fluide non solvant, soit uniquement de la phase gazeuse ou liquide. Malgré ces données totalement différentes, les expérimentations ont pourtant montré que les conditions de précipitation étaient similaires.

Les avantages de telles membranes résident  
20 principalement dans leur grande résistance mécanique, qui simplifient notablement les problèmes rencontrés lors de leur manipulation, et dans l'augmentation des vitesses de production. Par ailleurs, la réalisation des modules se trouve également simplifiée, tel qu'on le verra ci-après.

25 Plusieurs techniques peuvent être avantageusement utilisées en vue de précipiter l'extrudat. Cette précipitation peut en effet être réalisée :

- en utilisant, comme fluide de centrage, un fluide non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter  
30 la solution polymérique. Dans ce cas, on peut en outre introduire, dans les différents conduits de la filière, des fluides de centrage de natures différentes de façon à obtenir des canaux de porosités superficielles différentes ;

- ou en recueillant l'extrudat, en sortie de  
35 filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique ;

- ou en faisant parcourir à cet extrudat une distance prédéfinie dans une atmosphère gazeuse, avant d le recueillir dans un milieu non solvant à l'égard du polymère  
40 et apte à précipiter la solution polymérique.

Une combinaison de ces différentes techniques permet par ailleurs de réaliser une membrane dotée de canaux s'étendant au travers d'une matière polymérique composée d'au moins une couche active semi-perméable à la surface d'au moins un canal et/ou à la surface de la membrane, et d'une épaisseur intermédiaire de porosité supérieure à celle de chaque couche active.

Plus spécifiquement, on peut ainsi réaliser une membrane dont la matière polymérique est composée de couches actives semi-perméables à la surface de chaque canal et d'une épaisseur intermédiaire de porosité supérieure à celle desdites couches actives.

A cet effet :

- on introduit dans les conduits de la filière un fluide de centrage non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique,
- on fait parcourir à l'extrudat, en sortie de filière, une distance prédéfinie dans une atmosphère gazeuse non précipitante à l'égard de la solution polymérique,
- et on recueille l'extrudat dans un bain de liquide non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

On peut également réaliser une membrane dont la matière polymérique est composée d'une couche active semi-perméable à la surface de ladite membrane et d'une épaisseur intermédiaire de porosité supérieure à celle de ladite couche active.

A cet effet :

- on introduit dans les conduits de la filière un fluide de centrage non précipitant à l'égard de la solution polymérique,
- on recueille l'extrudat, en sortie de filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

On peut enfin réaliser une membrane dont la matière polymérique est composée de couches actives semi-perméables à la surface de chaque canal, d'une couche active semi-perméable à la surface de ladite membrane, et d'une épaisseur intermédiaire de porosité supérieure à celle



desdites couches actives.

A cet effet :

- on introduit dans les conduits de la  
5 filière un fluide de centrage non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique,

- on recueille l'extrudat, en sortie de filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

10 Il est à noter que l'extrudat peut également être précipité en soumettant la solution polymérique à des conditions de température différentes avant et après formation dudit extrudat, préférentiellement en soumettant cette solution à un abaissement de température après formation de  
15 l'extrudat.

Par ailleurs, selon un mode de mise en oeuvre préférentiel, des éléments solides peuvent être introduits dans un nombre prédéfini de conduits de la filière en vue, notamment, d'augmenter la rigidité de la membrane semi-  
20 perméable. Ces éléments sont, par exemple, constitués d'un fil rigide obstruant le canal de la membrane, ou d'une fibre creuse métallique présentant une paroi grillagée de façon à conserver un rôle actif au canal.

Ces éléments solides peuvent, en outre, être  
25 constitués de composés chimiques (résines, échangeurs d'ions), biochimiques (enzymes...) ou biologiques (cellules...), dans le but de combiner des réactions chimiques avec les fonctions classiques de la membrane.

L'invention s'étend également à une filière  
30 pour la réalisation d'une membrane telle que ci-dessus décrite. Cette filière est du type comprenant une chambre d'extrusion de forme conjuguée de celle de la section de la membrane, et se caractérise en ce qu'elle comprend :

- une pluralité de conduits séparés disposés  
35 longitudinalement à l'intérieur de la chambre d'extrusion en vue de délimiter dans ladite chambre une pluralité de passages de fluide à l'intérieur desdits conduits, et un volume interstitiel à l'extérieur desdits conduits,

- des moyens d'alimentation en solution  
40 polymérique du volume interstitiel,

- des moyens d'alimentation des passages de fluide,

- lesdits moyens d'alimentation étant adaptés pour isoler de façon étanche le fluide délivré et la solution polymérique distribuée.

Selon un premier mode de réalisation préférentiel, la chambre d'extrusion peut présenter une forme cylindrique. Les membranes obtenues présentent alors une forme générale cylindrique. Une des applications de ces membranes est la réalisation de modules de filtration, du type en faisceau, comprenant :

- un carter renfermant au moins une membrane cylindrique précitée disposée longitudinalement à l'intérieur dudit carter,

- des moyens d'étanchéité divisant le carter en trois compartiments dits supérieur, central et inférieur, et disposés vers chacune des extrémités des membranes de façon que lesdites extrémités débouchent respectivement dans les compartiments supérieur et inférieur,

- des moyens d'admission et d'évacuation de fluide, débouchant respectivement dans les compartiments supérieur et inférieur du carter,

- des moyens d'admission et d'évacuation de fluide, débouchant dans le compartiment central.

On conçoit que la réalisation de tels modules est considérablement simplifiée par rapport à celle de modules renfermant des fibres classiques. D'une part, les opérations de mise en faisceau ne posent plus de problèmes en raison de la résistance des membranes et du nombre réduit de ces membranes nécessaire à la constitution du module. Il est d'ailleurs à noter qu'un module peut être réalisé au moyen d'une seule membrane. D'autre part, grâce à la rigidité des membranes, il est possible de réaliser une étanchéité mécanique vers chacune de leurs extrémités. Les problèmes inhérents à la stérilisation à la vapeur ou au nettoyage du module sont donc supprimés.

En outre, même si le module est réalisé en encollant les fibres entre elles et sur les parois du carter, la technique de nettoyage par injection d'un liquide en

contrepression peut être employée sans risque, en raison de la grande surface de contact entre fibres et colle.

Par ailleurs, lors de l'utilisation du module, le débit de fuite est notablement diminué lors de la rupture accidentelle d'un canal. En effet, la fissure est colmatée partiellement ou entièrement par le gâteau de filtration.

Selon un deuxième mode de réalisation, la chambre d'extrusion de la filière peut présenter une section rectangulaire de faible largeur par rapport à sa longueur. Les membranes obtenues présentent alors une forme générale plane. Une des applications de ces membranes est la réalisation de modules de filtration du type spirale comprenant :

- un support constitué par un tube cylindrique, pourvu d'une face périphérique et d'un volume central creux sur toute la hauteur du tube de façon que ledit volume se trouve entièrement accessible par ses deux extrémités,

- des passages de fluide ménagés sur toute la hauteur de la face périphérique et communiquant avec le volume central,

- une membrane plane revêtue d'un espaceur et enroulée en spirale autour du tube cylindrique,

- une fixation étanche de la spire interne de la membrane sur la face périphérique du tube, de sorte que les passages de fluide débouchent en regard de l'extrémité longitudinale de l'espaceur,

- une fixation étanche des spires de la membrane, les unes sur les autres, le long de leurs bords latéraux.

Par rapport aux modules en spirale réalisés avec des membranes planes classiques, ces modules présentent l'avantage de ne nécessiter qu'un espaceur, au lieu des deux espaceurs normalement indispensables.

Cet avantage se retrouve lors de la réalisation de modules à cassettes constitués par l'empilage de membranes planes revêtues d'un espaceur.

D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention se dégageront de la description détaillée qui

suit n référence aux dessins annexés. Sur ces dessins qui font partie intégrante de la présente description :

- la figure 1 est un schéma synoptique illustrant le processus de fabrication d'une membrane conforme à l'invention,

- la figure 2 est une coupe transversale par un plan A d'une filière de type annulaire conforme à l'invention,

10 - la figure 3 en est une coupe longitudinale par une ligne brisée BB,

- les figures 4 à 15 sont des coupes partielles, à échelle dilatée, illustrant les différentes structures de membranes cylindriques conformes à l'invention,

15 - la figure 16 est une coupe longitudinale par un plan C d'un module de filtration, du type en faisceau, conforme à l'invention,

- la figure 17 en est une coupe transversale par un plan D,

20 - la figure 18 est une vue en perspective, avec un arraché partiel, d'un module de filtration, du type en spirale, conforme à l'invention,

- la figure 19 en est une vue de détail en coupe schématique transversale, montrant le collage de la spire interne sur le tube,

25 - la figure 20 est une vue en perspective schématique du module de filtration, du type presse, conforme à l'invention,

- la figure 21 est une photographie partielle au microscope électronique, d'une membrane cylindrique conforme à l'invention.

La figure 1 représente schématiquement la chaîne de fabrication d'une membrane semi-perméable polymérique.

35 La solution polymérique obtenue par dissolution d'un matériau polymérique dans un solvant est initialement stockée dans un réservoir 1. Parallèlement un fluide, dit de centrage, est stocké dans un réservoir 2.

Chacun de ces réservoirs 1, 2 est raccordé à 40 une filière 3 au moyen de canalisations 4, 5 d'alimentation

respectives en solution polymérique et en fluide de centrage. Chacune de ces canalisations 4, 5 est dotée d'une pompe de circulation 6 à engrenage, d'un filtre 7 et d'un échangeur de chaleur 8 destiné à maintenir une température constante de fluide et de solution.

La filière 3 permettant l'extrusion de la solution est représentée aux figures 2 et 3. Cette filière 3 comporte une chambre d'extrusion divisée en trois  
10 compartiments amont 9, intermédiaire 10 et aval 11 par deux parois transversales 12, 13.

Des aiguilles creuses 14 longitudinales sont portées de façon étanche par les parois transversales 12, 13 de façon à déboucher dans le compartiment amont 9 et à  
15 traverser les compartiments intermédiaire 10 et aval 11. Ces aiguilles 14 sont alimentées en fluide de centrage par l'intermédiaire de la canalisation d'alimentation 5 débouchant à cet effet au niveau d'une entrée de fluide 15, dans le compartiment amont 9.

20 La solution polymérique est, quant à elle, acheminée vers le compartiment intermédiaire 10 par l'intermédiaire de trois entrées 16 de solution réparties symétriquement sur le pourtour de la chambre d'extrusion.

Cette solution passe ensuite dans le  
25 compartiment aval 11, dans le volume interstitiel de ce dernier situé autour des aiguilles 14 grâce à des passages 17 ménagés dans la paroi transversale 13.

Ces passages 17 peuvent être obtenus, comme représenté à la figure 3, en utilisant une plaque perforée  
30 présentant une épaisseur relativement importante de façon à déterminer une perte de charge élevée. Cette perte de charge permet, en effet, d'obtenir une répartition régulière de la solution dans le compartiment intermédiaire 10 et une bonne distribution autour des aiguilles 14, dans le compartiment  
35 aval 11.

Les passages 17 peuvent également être réalisés en utilisant, comme paroi transversale 13, une plaque en un matériau fritté poreux, perméable à la solution polymérique.

40 L'extrudat recueilli n sortie de filière 3

est donc doté d'une pluralité de canaux séparés maintenus ouverts grâce à la pression du fluide de centrage et s'étendant au travers d'une matière polymérique microporeuse.

5 Cet extrudat est ensuite recueilli dans un bac de récupération 18 contenant un liquide choisi en fonction des conditions de précipitation désirées. La membrane formée est alors guidée vers un ensemble de rinçage et d'étirement 19 avant d'être recueillie sur une bobineuse 20, la tension de 10 cette membrane étant continuellement contrôlée au moyen d'un régulateur de tension 21. Il est à noter que tous ces éléments 19, 20, 21 sont classiques et connus en soi, et sont plus particulièrement adaptés pour des membranes cylindriques d'un diamètre relativement faible (moins de 19 canaux).

15 Pour des membranes cylindriques de diamètre plus important ou des membranes planes, ces éléments 18, 19, 20, 21 seront donc adaptés au type et la forme de cette membrane.

Les différentes structures de membranes 20 obtenues par ce procédé sont représentées aux figures 4 à 15. L'obtention de ces différentes structures est fonction des conditions de précipitation de l'extrudat.

Les membranes représentées aux figures 4 à 6 se caractérisent par la présence d'une couche active 22 semi- 25 perméable à la surface de chaque canal 23, d'une couche active 24 semi-perméable à la surface de la membrane, et d'une épaisseur intermédiaire 25 de porosité supérieure à celle de chaque couche active.

Les couches actives 22, 24 présentent des 30 pores de dimensions inférieures à un micron. L'épaisseur intermédiaire 25 peut présenter, quant à elle, des structures différentes, suivant les types de solvant et de polymère et les conditions d'extrusion.

Selon l'exemple de la figure 4, cette 35 épaisseur intermédiaire 25 présente une structure isotrope dont les pores peuvent atteindre 5 microns.

Selon l'exemple de la figure 5, cette épaisseur intermédiaire 25 présente une structure anisotrope dotée de pores de dimensions relativement faibles, telles que 40 ci-dessus, et des pores n'ayant pas de diamètre pouvant atteindre

50 microns.

Selon l'exemple de la figure 6, cette épaisseur intermédiaire 25 comprend :

5 - une sous-couche 26 sous-jacente à chacune des couches actives 22 et 24, et présentant des pores de dimensions pouvant atteindre 5 microns,

- une épaisseur intermédiaire 27 présentant des pores de dimensions pouvant atteindre 50 microns.

10 Pour obtenir ce type de membranes présentant des couches actives 22 à la surface de chaque canal 23 et une couche active 24 à la surface de la membrane, les conditions de précipitation sont les suivantes :

15 - on introduit dans les conduits de la filière un fluide de centrage non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique,

- on recueille l'extrudat, en sortie de filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

20 Le fluide de centrage est, en général, de l'eau en raison de son faible coût. Le milieu non solvant est également constitué d'un bain d'eau disposé dans le bac de récupération 18.

Il est également à noter que l'on peut  
25 obtenir une membrane dotée de couches actives 22 à la surface d'un nombre donné de canaux 23. A cet effet, on introduit le fluide non solvant uniquement dans les canaux 23 sélectionnés, le fluide de centrage utilisé pour les autres canaux 23 étant non précipitant.

30 Les membranes représentées aux figures 7 à 9 se caractérisent par la présence d'une couche active 22 semi-perméable, à la surface de chaque canal 23, l'épaisseur intermédiaire 25 pouvant présenter les différentes structures décrites ci-dessus.

35 Pour obtenir ce type de membrane, les conditions de précipitation sont les suivantes :

- on introduit dans les conduits de la filière un fluide de centrage non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique,

40 - on fait parcourir à l'extrudat, en sortie

de filière, une distance prédéfinie dans une atmosphère gazeuse non précipitante à l'égard de la solution polymérique,

- et on recueille l'extrudat dans un bain de  
5 liquide non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

Comme précédemment, on utilise généralement de l'eau comme fluide de centrage et milieu non solvant. Et, de même, on peut sélectionner le nombre de canaux 23 dotés  
10 d'une couche active 22.

Les membranes représentées aux figures 10 à 12 se caractérisent par l'absence de couches actives à la surface des canaux 23 et à la surface de la membrane, l'épaisseur intermédiaire 25 pouvant présenter quant à elle  
15 les différentes structures ci-dessus décrites.

Pour obtenir une membrane telle que représentée à la figure 10, la solution polymérique est obtenue en dissolvant un polymère dans un solvant, en présence d'un corps inerte miscible avec le solvant ; cette solution  
20 est chauffée à une température prédéfinie de façon à obtenir un mélange homogène.

Le fluide de centrage utilisé pour l'extrusion de cette solution polymérique est un fluide non solvant à l'égard du polymère et non précipitant à l'égard de  
25 la solution, tel que de l'air sec ou de l'azote.

La précipitation est quant à elle obtenue par abaissement de la température de la solution polymérique, en vue d'obtenir une séparation de phases entre les divers constituants de cette solution. La dernière étape consiste  
30 alors à introduire l'extrudat dans des bains successifs adaptés pour extraire le solvant et le corps inerte de la solution polymérique.

Pour obtenir une membrane telle que représentée à la figure 11, les conditions de précipitation  
35 sont les suivantes :

- on utilise un fluide de centrage constitué d'un mélange d'eau et de fluide solvant à l'égard du polymère, dans des proportions correspondant à une valeur critique am nant une précipitation très lente de la solution  
40 polymérique,



- on recueille, immédiatement en sortie de filière 3, l'extrudat dans un bain constitué d'un mélange de solvant et d'eau, dans des proportions sensiblement identiques 5 à celles du fluide de centrage.

Les conditions de précipitation pour obtenir une membrane telle que représentée à la figure 12 sont, quant à elles, les suivantes :

- on utilise un fluide de centrage constitué d'un mélange de fluide solvant et d'eau; dans des proportions correspondant à la valeur critique précitée,

- on fait parcourir à l'extrudat en sortie de filière 3, une distance prédéfinie dans une atmosphère gazeuse, telle que de l'air, non précipitante à l'égard de la 15 solution polymérique,

- et on recueille cet extrudat dans un bain constitué d'un mélange de solvant et d'eau dans des proportions correspondant à une valeur moins critique que celle du fluide de centrage, c'est-à-dire où la quantité d'eau 20 est plus importante.

Les membranes représentées aux figures 13 à 15 se caractérisent, enfin, par la présence d'une couche active 24 à la surface de la membrane.

Pour obtenir ce type de membrane, les 25 conditions de précipitation sont les suivantes :

- on introduit dans les conduits de la filière un fluide de centrage non précipitant à l'égard de la solution polymérique,

- on recueille l'extrudat, en sortie de 30 filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

Comme précédemment, le milieu non solvant est généralement un bain d'eau disposé dans le bac de récupération 18.

35 Il est à noter que, de façon connue, la porosité des couches actives 22, 24 peut, dans tous les cas, être modulée en modifiant la composition du fluide de centrage ou du milieu non solvant de récupération de l'extrudat. Cette modulation peut être, notamment, obtenue en mélangeant, dans 40 des proportions données, le fluide non solvant avec un fluide

non précipitant de façon à accélérer ou à retarder, au choix, la précipitation de l'extrudat.

Les procédés de mise en oeuvre décrits ci-dessus sont également applicables pour la réalisation de membranes planes. La seule modification intervient alors dans la forme de la chambre d'extrusion de la filière 3. Cette chambre d'extrusion doit, en effet, présenter une section rectangulaire de faible largeur par rapport à sa longueur.

Deux exemples de mise en oeuvre de ce procédé sont décrits ci-dessous.

On utilise pour ces exemples le dispositif d'extrusion schématisé à la figure 1.

La filière utilisée dans les exemples 1 et 2 est du type à 7 aiguilles identiques (cf figure 2) et a les dimensions et caractéristiques suivantes :

	(	:	:	:	)
	(	Diamètre :	Ø aiguilles :	Distance :	Distance)
	(	orifice :	-----:	entre :	axe )
	(	extrusion :	Ext. :	Int. :	aiguilles : aiguille/)
20	(	:	:	:	(entraxe) : orifice )
	(	:	:	:	: extrus <sup>a</sup> )
	(	(mm) :	(mm) :	(mm) :	(mm) : (mm) )
	(	-----:	-----:	-----:	-----:)
	(	:	:	:	: )
	(	5,18 :	1,11 :	0,81 :	1,5 : 1,09 )
	(	-----:	-----:	-----:	-----:)

Dans les deux exemples, on extrude une solution de polymère à un débit  $Q_s$ , et on introduit dans les aiguilles 14 de l'eau à un débit  $Q_i$ , avec une distance d'air  $H_f$  séparant l'extrémité de la filière 3 du bac de récupération 18 qui contient une hauteur d'eau  $H_r$ .

#### EXEMPLE 1

On prépare une solution de polymère ayant la composition suivante (% massique) :

- Polysulfone (Udel P 3500 de Union Carbide) : 18 %,
- Polyéthylène glycol PEG 400 : 28 %,

- Eau : 1 %,
- N-Méthyl 2 pyrrolidone NMP : 53 %.

La dissolution est réalisée à 40° C pendant 24 heures. On extrude ladite solution à une température de 21,5° C, alors que l'eau injectée dans les aiguilles est à une température de 21,5° C, et que l'eau du bac de coagulation est à 14,6° C.

On a d'autre part les conditions suivantes :

- Qs = 38,8 cm<sup>3</sup>/min.,
- Qi = 46,5 cm<sup>3</sup>/min.,
- Hf = 32,8 cm,
- Hr = 47 cm.

La membrane obtenue présente la structure représentée à la figure 9 avec un diamètre extérieur de 4,60 mm et des canaux 23 de 1,18 mm de diamètre moyen. Une photographie de cette membrane, prise au microscope électronique avec un grossissement de 50, est représentée à la figure 21.

## 20 EXEMPLE 2

On prépare une solution de polymère ayant la composition suivante (% massique) :

- Polyétersulfone (5200 G de I.C.I.) : 18 %,
- Polyéthylène glycol PEG 400 : 20 %,
- DMF : 62 %.

La dissolution est réalisée à 40° C pendant 24 heures.

On extrude ladite solution à une température de 17,3° C, alors que l'eau injectée dans les aiguilles 14 est à une température de 17,3° C, et que l'eau du bac de coagulation est à 13° C.

On a d'autre part les conditions suivantes :

- Qs = 68 cm<sup>3</sup>/min.,
- Qi = 59 cm<sup>3</sup>/min.,
- Hf = 17 cm,
- Hr = 45 cm.

La membrane obtenue présente également la structure représentée à la figure 9 avec un diamètre extérieur de 4,23 mm et des canaux 23 de 1,16 mm de diamètre moyen.

Une des applications de ces membranes est la

réalisation de modules de filtration tels que représentés aux figures 16, 17 (membranes cylindriques) ou 18, 19 et 20 (membranes planes).

5 Le module représenté aux figures 16, 17 comprend un carter 28 renfermant une pluralité de membranes cylindriques 29 réunies en faisceau. Des moyens d'étanchéité 30 divisent ce carter 28 en trois compartiments supérieur 31, central 32 et inférieur 33. Ces moyens  
10 d'étanchéité 30 sont disposés vers chacune des extrémités des membranes 30 de façon que celles-ci débouchent dans les compartiments supérieur 30 et inférieur 31.

En outre, ce carter est doté de moyens d'admission 34 et d'évacuation 35 en fluide débouchant  
15 respectivement dans les compartiments supérieur 31 et inférieur 33, et de moyens d'admission 36 et d'évacuation 37 en fluide débouchant vers chacune des extrémités du compartiment central 32.

L'intérêt de ces modules réside dans leur  
20 facilité de fabrication et d'utilisation. En effet, la rigidité des membranes cylindriques 29 facilite notablement les opérations de mise en faisceau de ces dernières. De plus, cette rigidité permet d'utiliser des moyens d'étanchéité 30 mécaniques en lieu et place de l'empotage classique. Ces  
25 moyens d'étanchéité mécaniques résolvent, en effet, tous les problèmes rencontrés lors de la stérilisation à la vapeur ou du nettoyage des modules.

Le module représenté aux figures 18, 19 est du type à spirale. Il comprend un carter 38 renfermant  
30 une membrane plane 39, revêtue d'un espaceur 40 et enroulée en spirale autour d'un support 41. Chaque spire est donc composée d'une épaisseur de membrane 39 et d'une épaisseur d'espaceur 40. En outre, les différentes spires de la membrane sont fixées étanchément les unes sur les autres le long de  
35 leurs bordures latérales.

D'autre part, le support 41 est constitué d'un tube cylindrique comprenant une face périphérique 41a autour de laquelle sont enroulées les spires et un volume  
central 41b ouvert sur toute la hauteur du tube, de façon que  
40 ledit volume se trouve entièrement accessible par ses deux

extrémités. Ce tube 41 est en outre doté, de façon classique, de passages de fluide 42 ménagés sur toute la hauteur de sa face périphérique 41a et communiquant avec le volume 5 central 41b.

La spire interne de la membrane 39 est fixée de façon étanche sur la face périphérique 41a du tube 41 en aval des passages de fluide 42 (par rapport au sens d'enroulement des spires), de façon que les passages de 10 fluide 42 débouchent en regard de l'extrémité longitudinale de l'espaceur 40.

Ainsi, un fluide injecté vers une des extrémités du carter 38, circule dans les canaux de la membrane 39. Le perméat est, quant à lui, récupéré dans 15 l'interstice délimité par l'espaceur 40 et acheminé vers le volume central 41b du tube 41 au travers des passages de fluide 42.

Un des grands avantages d'un module réalisé au moyen de membranes planes 39 conformes à l'invention vient 20 du fait qu'un seul espaceur 40 est requis, au lieu des deux espaceurs nécessaires lors de la fabrication de modules classiques.

Il est à noter que le même avantage se retrouve lors de la réalisation de modules du type à cassettes 25 ou du type presse tels que représentés schématiquement à la figure 19, et dans lesquels les membranes 39 reposent à plat les unes sur les autres et sont séparées d'un espaceur plan 40.

En outre, ces modules à spirale ou du type 30 presse, peuvent être nettoyés par injection d'un fluide en contrepression. Ce type de nettoyage est impossible dans les modules classiques, car le fluide de nettoyage provoque un décollement de la membrane et de l'espaceur.

Pour les modules conformes à l'invention, ce 35 nettoyage est possible et ce, quel que soit le mode d'utilisation de ce module : perméat recueilli dans les canaux 23 ou perméat recueilli dans l'interstice matérialisé par l'espaceur 40. En effet, selon le cas, le fluide de nettoyage sera injecté soit dans l'interstice matérialisé par 40 l'espaceur 40, soit directement dans les canaux 23. Dans ce

d rnier cas, on peut donc également nettoyer la membrane, ce qui est impossible avec un module classique.

Tous ces modules trouvent leur application  
5 dans des domaines divers tels que :

- tout procédé de séparation par membrane :  
ultrafiltration, microfiltration, osmose inverse, séparation  
de gaz, pervaporation...,

- culture cellulaire,
- 10 - support pour membrane liquide, composite...

## REVENDEICATIONS

1/ - Procédé pour la fabrication d'un matériau poreux organique, et notamment d'une membrane semi-perméable organique, du type consistant à dissoudre un polymère dans un solvant, à extruder la solution ainsi obtenue, et à la précipiter, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à extruder ladite solution au travers d'une filière (3) dotée d'une pluralité de conduits (14) séparés à l'intérieur desquels on introduit au moins un fluide, dit de centrage, et à l'extérieur desquels on fait s'écouler la solution, de façon à former un extrudat doté d'une pluralité de canaux (23) longitudinaux, que l'on précipite pour obtenir ledit matériau poreux organique.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on précipite l'extrudat en utilisant, comme fluide de centrage, un fluide non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

3/ - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on introduit, dans les différents conduits (14) de la filière (3), des fluides de centrage d natures différentes de façon à obtenir des canaux (23) de porosités superficielles différentes.

4/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on précipite l'extrudat en recueillant ce dernier, en sortie de filière (3), dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

5/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on précipite l'extrudat en faisant parcourir à ce dernier, une distance prédéfinie dans une atmosphère gazeuse, avant de le recueillir dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 pour la fabrication d'une membrane semi-perméable dotée de couches actives (22) semi-perméables à la surface de chaque canal (23), caractérisé en ce que :

- on introduit dans les conduits (14) de la filière (3) un fluide de centrage non solvant à l'égard du

polymère et apte à précipiter la solution polymérique,

- on fait parcourir à l'extrudat, en sortie de filière, une distance prédéfinie dans une atmosphère gazeuse non précipitante à l'égard de la solution polymérique,

- et on recueille l'extrudat dans un bain (18) de liquide non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 pour la fabrication d'une membrane semi-perméable dotée d'une couche active (24) semi-perméable à la surface de ladite membrane, caractérisé en ce que :

- on introduit dans les conduits (14) de la filière (3) un fluide de centrage non précipitant à l'égard de la solution polymérique,

- on recueille l'extrudat, en sortie de filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 pour la fabrication d'une membrane semi-perméable dotée de couches actives (22) semi-perméables à la surface de chaque canal (23) et d'une couche active (24) semi-perméable à la surface de ladite membrane, caractérisé en ce que :

- on introduit dans les conduits (14) de la filière (3) un fluide de centrage non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique,

- on recueille l'extrudat, en sortie de filière, dans un milieu non solvant à l'égard du polymère et apte à précipiter la solution polymérique.

9/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on précipite l'extrudat en soumettant la solution polymérique à des conditions de température différentes avant et après formation dudit extrudat.

10/ - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on soumet la solution polymérique à un abaissement de température après formation de l'extrudat.

11/ - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on introduit des éléments solides dans un nombre prédéfini de conduits (14) de la filière (3) en vue, notamment, d'augmenter la rigidité de la



membrane semi-perméable.

12/ - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on extrude la solution au travers d'une filière (3) de section annulaire dotée d'une pluralité de conduits (14) séparés de façon à obtenir une membrane de forme générale cylindrique.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on extrude la solution au travers d'une filière (3) de section rectangulaire de faible largeur par rapport à sa longueur, et dotée d'une pluralité de conduits (14) séparés se répartissant sur sa longueur, de façon à obtenir une membrane plane.

14/ - Membrane semi-perméable susceptible d'être obtenue par la mise en oeuvre d'un procédé conforme à l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend une pluralité de canaux (23) longitudinaux séparés s'étendant au travers d'une matière polymérique (22, 24, 25) microporeuse.

15/ - Membrane selon la revendication 14, caractérisée en ce que la matière polymérique est composée d'au moins une couche active (22, 24) semi-perméable à la surface d'au moins un canal (23) et/ou à la surface de la membrane, et d'une épaisseur intermédiaire (25) de porosité supérieure à celle de chaque couche active.

16/ - Membrane selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la matière polymérique est composée de couches actives (22) semi-perméables à la surface de chaque canal (23) et d'une épaisseur intermédiaire (25) de porosité supérieure à celle desdites couches actives.

17/ - Membrane selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la matière polymérique est composée d'une couche active (24) semi-perméable à la surface de ladite membrane et d'une épaisseur intermédiaire (25) de porosité supérieure à celle de ladite couche active.

18/ - Membrane selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la matière polymérique est composée de couches actives (22) semi-perméables à la surface de chaque canal (23), d'une couche active (24) semi-perméable à la surface de ladite membrane, et d'une épaisseur

intermédiaire (25) de porosité supérieure à celle desdites couches actives.

19/ - Membrane selon l'une des revendications 5 14 à 18, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins une couche active (22, 24) semi-perméable, présentant des pores de dimensions inférieures à un micron,

- une sous-couche (26), sous-jacente à 10 chacune desdites couches actives, et présentant des pores de dimensions pouvant atteindre 5 microns,

- une épaisseur intermédiaire (27) présentant des pores de dimensions pouvant atteindre 50 microns.

20/ - Membrane selon l'une des revendications 15 14 à 19, présentant une forme générale cylindrique.

21/ - Membrane selon l'une des revendications 14 à 19, présentant une forme générale plane.

22/ - Filière (3) pour la réalisation d'une membrane conforme à l'une des revendications 14 à 21 du type 20 comprenant une chambre d'extrusion de forme conjuguée de celle de la section de la membrane, ladite filière étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une pluralité de conduits (14) séparés disposés longitudinalement à l'intérieur de la chambre 25 d'extrusion en vue de délimiter dans ladite chambre une pluralité de passages de fluide à l'intérieur desdits conduits, et un volume interstitiel à l'extérieur desdits conduits,

- des moyens d'alimentation (16) en solution 30 polymérique du volume interstitiel,

- des moyens d'alimentation (15) des passages de fluide,

- lesdits moyens d'alimentation étant adaptés pour isoler de façon étanche le fluide délivré et la solution 35 polymérique distribuée.

23/ - Filière selon la revendication 22, caractérisée en ce que :

- la chambre d'extrusion est divisée en trois compartiments (9, 10, 11) dits amont, intermédiaire, et aval 40 par deux parois transversales (12, 13) :

. un compartiment amont (9) dans lequel débouchent les moyens d'alimentation (15) des passages de fluide,

5 . un compartiment intermédiaire (10) dans lequel débouchent les moyens d'alimentation (16) en solution polymérique,

. un compartiment aval (11) constituant la chambre de sortie de l'extrudat,

10 - les conduits (14) délimitant les passages de fluide sont constitués d'aiguilles creuses longitudinales portées de façon étanche par les parois transversales (12, 13) de façon à déboucher dans le compartiment amont (9) et à traverser les compartiments intermédiaire (10) et aval (11),

15 - la paroi transversale (13) séparant les compartiments intermédiaire (10) et aval (11) est dotée d'une pluralité de passages (17) ménagés de façon à permettre le passage de la solution polymérique vers le volume interstitiel du compartiment aval (11), autour des aiguilles (14).

20 24/ - Filière selon la revendication 23, caractérisée en ce que la paroi transversale (13) séparant les compartiments intermédiaire (10) et aval (11) est constituée d'une plaque en un matériau fritté poreux perméable à la solution polymérique.

25 25/ - Filière selon l'une des revendications 22 à 24, dans laquelle la chambre d'extrusion présente une forme cylindrique.

26/ - Filière selon l'une des revendications 22 à 24, dans laquelle la chambre d'extrusion présente une section rectangulaire de faible largeur par rapport à sa longueur.

27/ - Module de filtration, du type en faisceau, caractérisé en ce qu'il comprend :

35 - un carter (28) renfermant au moins une membrane (29) cylindrique conforme à la revendication 20, disposée longitudinalement à l'intérieur dudit carter,

- des moyens d'étanchéité (30) divisant le carter en trois compartiments (31, 32, 33) dits supérieur, central et inférieur, et disposés vers chacune des extrémités  
40 des membranes (29) de façon que lesdites extrémités débouchent

respectivement dans les compartiments supérieur (31) et inférieur (33),

- des moyens (34, 35) d'admission et d'évacuation de fluide, débouchant respectivement dans les compartiments supérieur (31) et inférieur (33) du carter (28),

- des moyens (36, 37) d'admission et d'évacuation de fluide, débouchant dans le compartiment central (32).

28/ - Module de filtration du type spirale, caractérisé en ce qu'il comprend en combinaison :

- un support constitué par un tube cylindrique (41), pourvu d'une face périphérique (41a) et d'un volume central (41b) creux sur toute la hauteur du tube de façon que ledit volume se trouve entièrement accessible par ses deux extrémités,

- des passages de fluide ménagés sur toute la hauteur de la face périphérique (41a) et communiquant avec le volume central (41b),

- une membrane plane (39) conforme à la revendication 21 revêtue d'un espaceur (40) et enroulée en spirale autour du tube cylindrique (41),

- une fixation étanche de la spire interne de la membrane (39) sur la face périphérique (41a) du tube (41), de sorte que les passages de fluide (42) débouchent en regard de l'extrémité longitudinale de l'espaceur (40),

- une fixation étanche des spires de la membrane (39), les unes sur les autres, le long de leurs bordures latérales.



2 / 6

Fig. 2

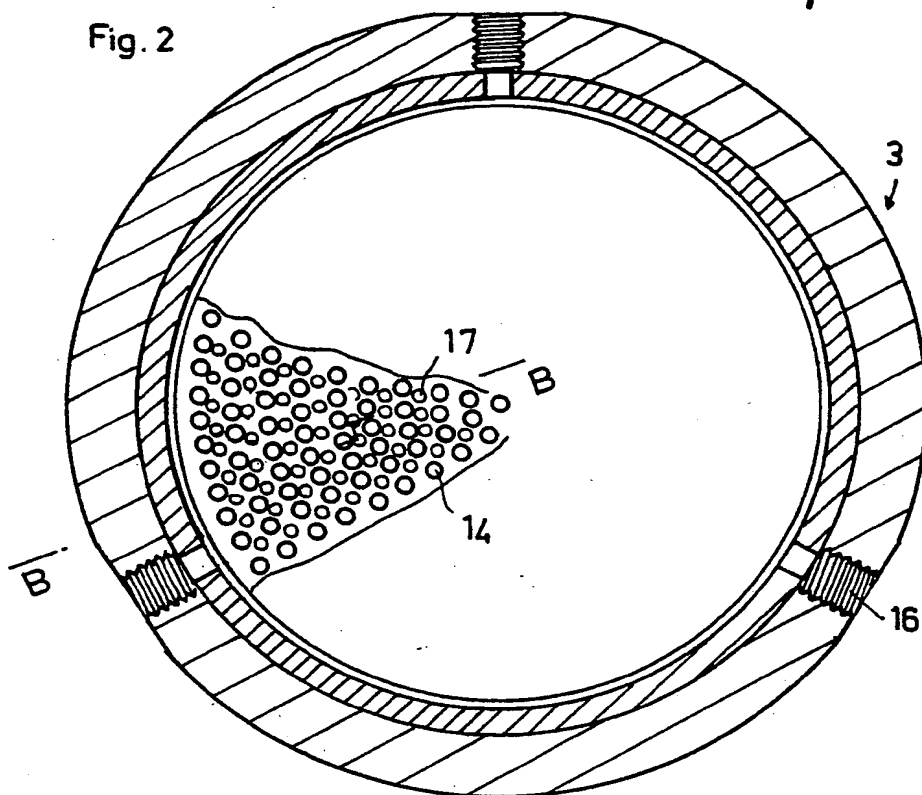
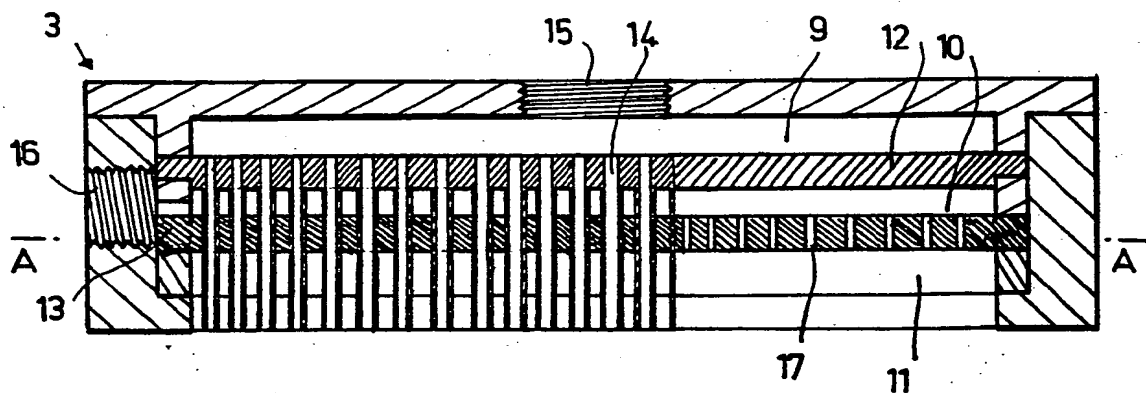


Fig. 3



3/6

Fig. 4

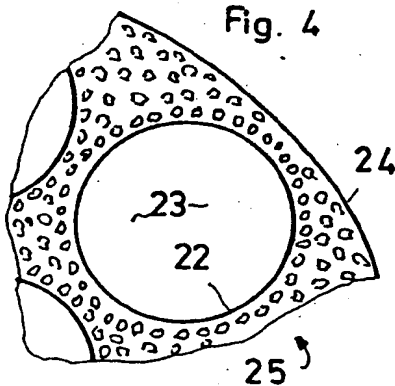


Fig. 7

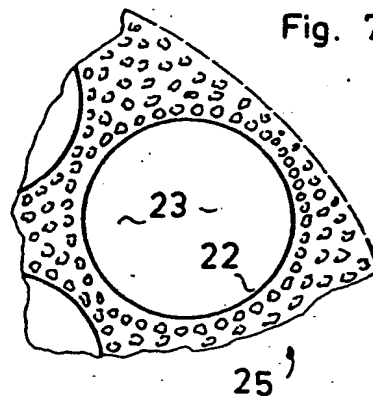


Fig. 5

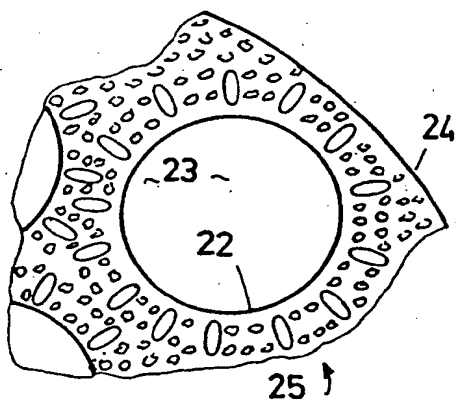


Fig. 8

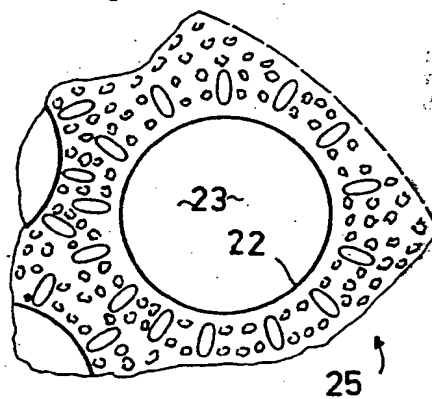


Fig. 6

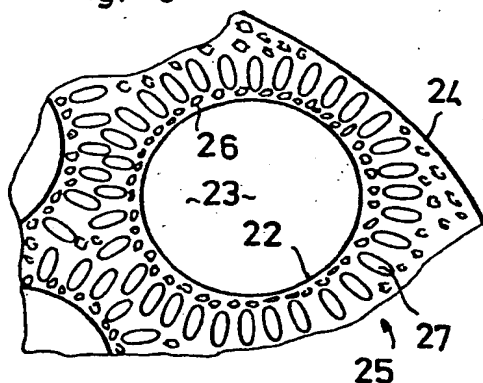
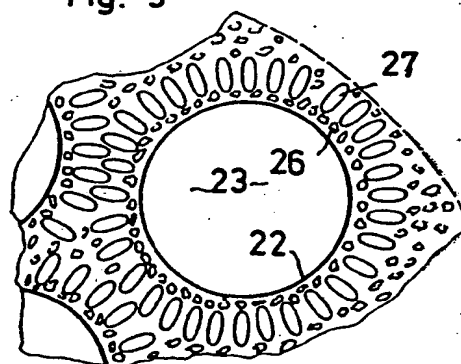


Fig. 9



4/6

Fig. 10

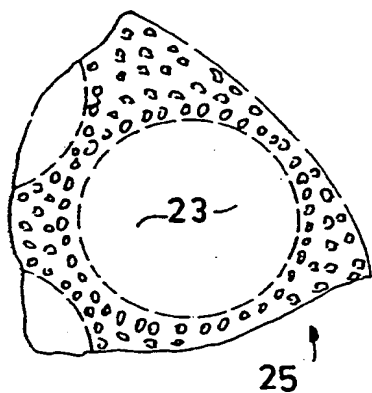


Fig. 13

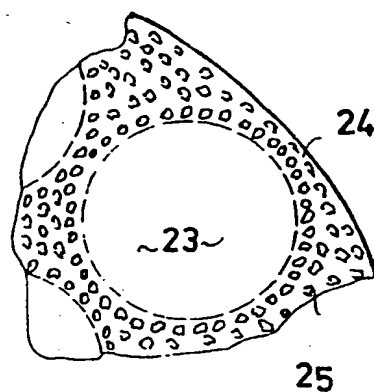


Fig. 11

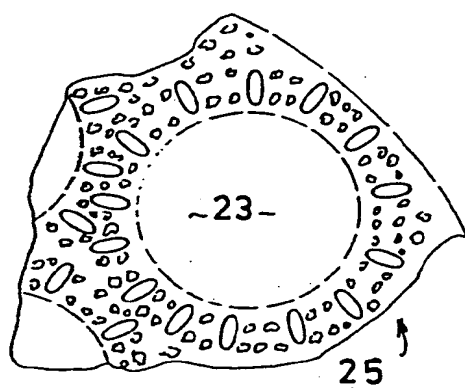


Fig. 14

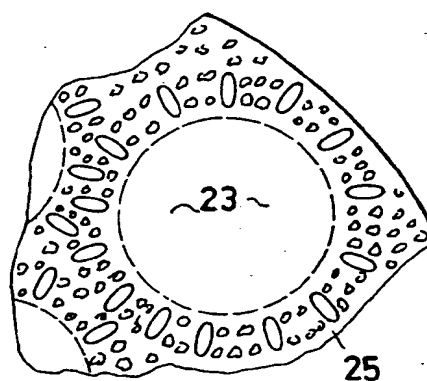


Fig. 12

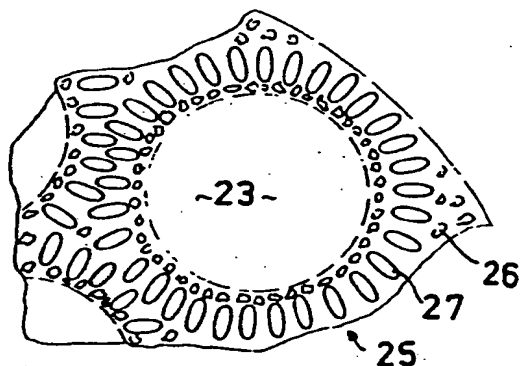
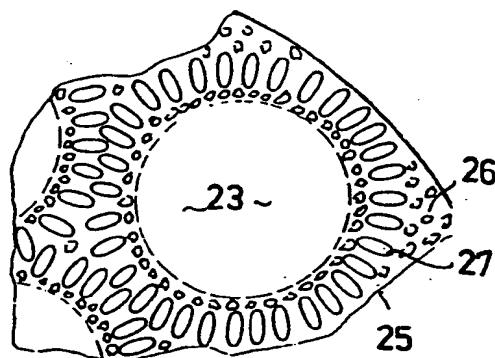
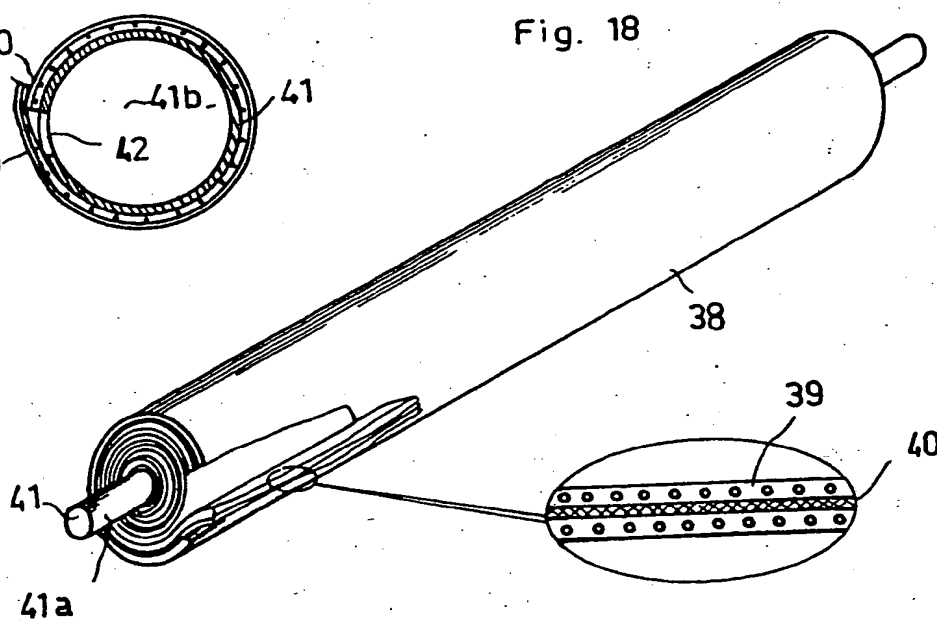
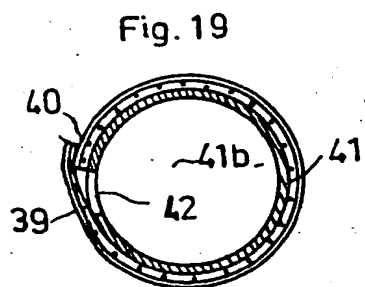
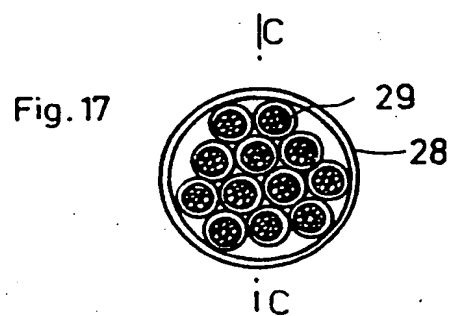
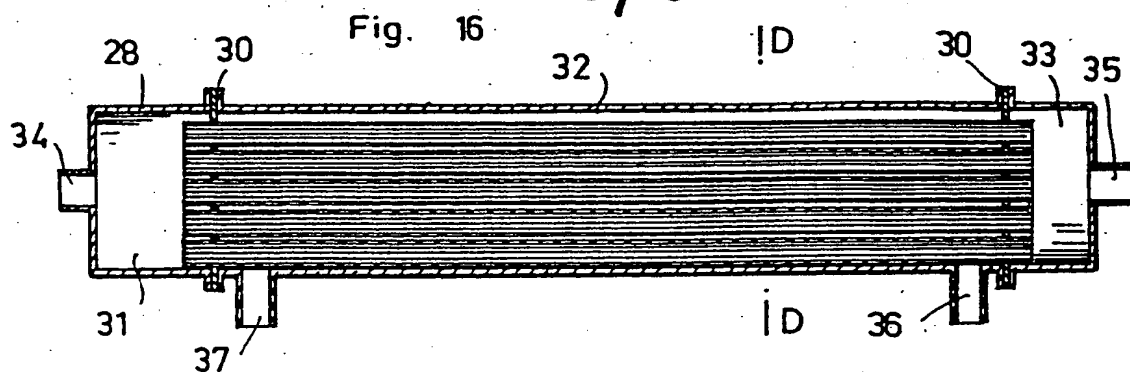


Fig. 15



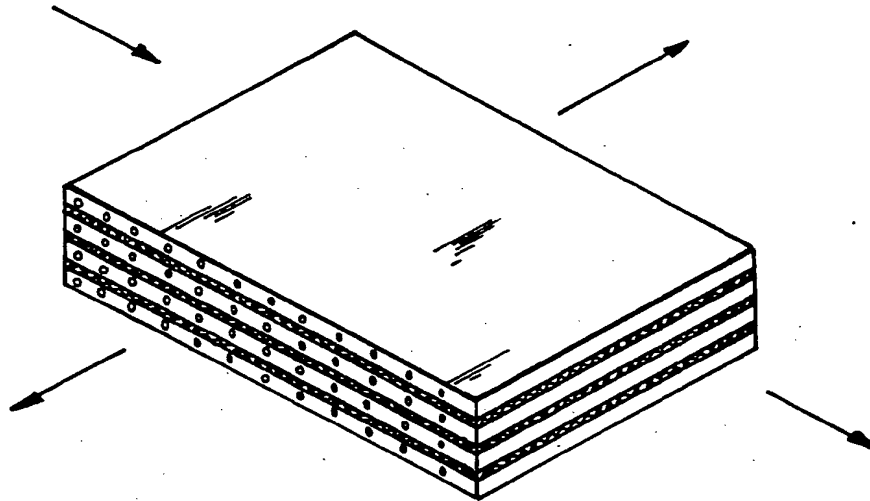


5/6



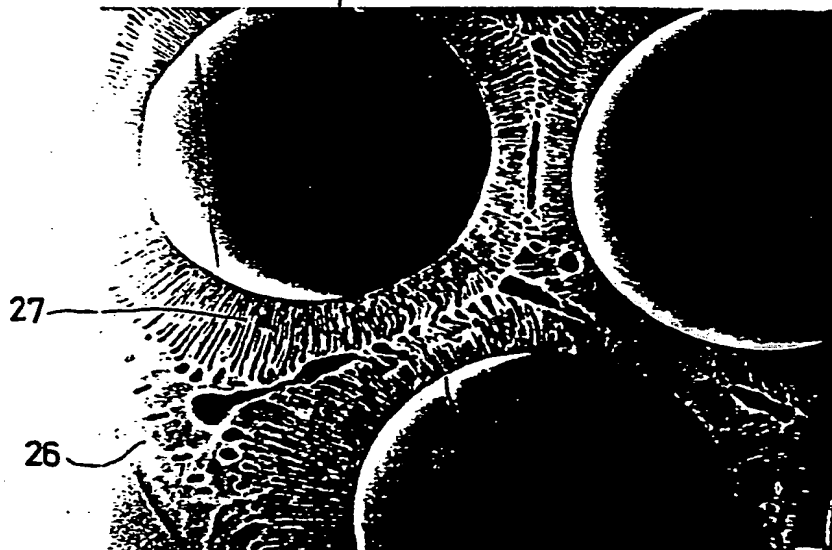
6/6

Fig. 20



23

Fig. 21



500 micromètres